

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11323558
PUBLICATION DATE : 26-11-99

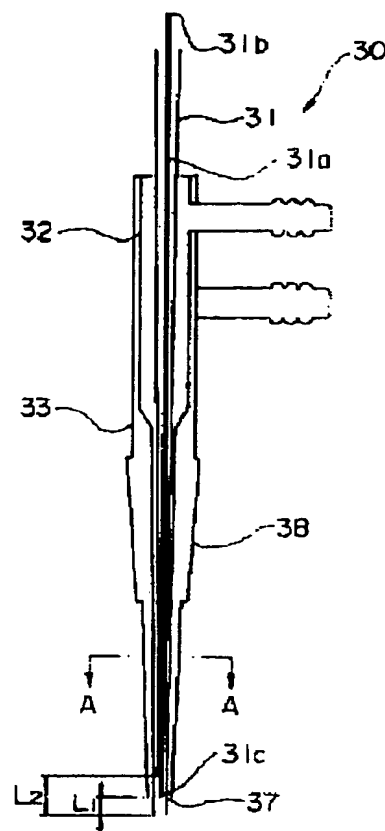
APPLICATION DATE : 13-05-98
APPLICATION NUMBER : 10130828

APPLICANT : CHUBU ELECTRIC POWER CO INC;

INVENTOR : NAGAYA SHIGEO;

INT.CL. : C23C 16/44 H01B 13/00

TITLE : LIQUID RAW MATERIAL SUPPLY
DEVICE FOR CVD



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid raw material supply device for CVD which is cost effective and is capable of reducing the dimensional differences occurring in the individual differences of the liquid raw material supply device and improving the reproducibility of the supply condition and atomization condition of liquid raw material.

SOLUTION: This liquid raw material supply device includes a capillary 31a as a raw material soln. supply section to be internally supplied with the liquid raw material, a capillary insertion section 31 into which the capillary 31a is inserted, an atomizing gas supply section 32 of a cylindrical and converging shape which is disposed to enclose the outer periphery of the capillary insertion section 31 and is supplied with an atomizing gas for atomizing the liquid raw material into the spacing between itself and the capillary insertion section 31 and a cylindrical shielding gas supply section 33 which is disposed to enclose the outer periphery of the atomizing gas supply section 32 and is supplied with a shielding gas for cooling and shielding the capillary 31a, the capillary insertion section 31 and the atomizing gas supply section 32 to the spacing between itself and the atomizing gas supply section 32. The capillary 31a is attachably and detachably and exchangeably inserted into the capillary insertion section 31.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323558

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 3 C 16/44

H 0 1 B 13/00

識別記号

5 6 5

F I

C 2 3 C 16/44

H 0 1 B 13/00

D

5 6 5 D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-130828

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月13日

(71) 出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(71) 出願人 000213297

中部電力株式会社

愛知県名古屋市中区東新町1番地

(72) 発明者 尾崎 和憲

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72) 発明者 定方 伸行

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外3名)

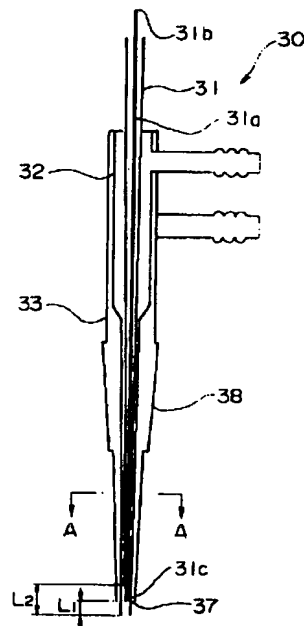
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CVD用液体原料供給装置

(57) 【要約】

【課題】 経済的であり、液体原料供給装置の個体差に起因する寸法差異を低減でき、液体原料の供給状況および霧化状況の再現性を向上できるCVD用液体原料供給装置の提供。

【解決手段】 内部に液体原料が供給される原料溶液供給部としての毛細管31aと、毛細管31aが挿入される毛細管挿入部31と、毛細管挿入部31の外周を取り囲んで設けられ、毛細管挿入部31との隙間に液体原料を霧化するためのアトマイズガスが供給される筒状で先窄まり状のアトマイズガス供給部32と、アトマイズガス供給部32の外周を取り囲んで設けられ、毛細管31aと毛細管挿入部31とアトマイズガス供給部32を冷却ならびにシールドするシールドガスがアトマイズガス供給部32との隙間に供給される筒状のシールドガス供給部33を具備してなり、毛細管31aは着脱交換可能に毛細管挿入部31に挿入されていることを特徴とするCVD用液体原料供給装置30。



(2)

特開平11-323558

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内部に液体原料が供給される原料溶液供給部としての毛細管と、該毛細管が挿入される毛細管挿入部と、該毛細管挿入部の外周を取り囲んで設けられ、前記毛細管挿入部との隙間に前記液体原料を霧化するためのアトマイズガスが供給される筒状で先窄まり状のアトマイズガス供給部と、該アトマイズガス供給部の外周を取り囲んで設けられ、前記毛細管と前記毛細管挿入部と前記アトマイズガス供給部を冷却ならびにシールドするシールドガスが前記アトマイズガス供給部との隙間に供給される筒状のシールドガス供給部を具備してなり、前記毛細管は着脱交換可能に前記毛細管挿入部に挿入されていることを特徴とするCVD用液体原料供給装置。

【請求項2】 前記毛細管の内径が50 μ m～150 μ mであることを特徴とする請求項1記載のCVD用液体原料供給装置。

【請求項3】 前記液体原料を前記毛細管内に加圧送液するための加圧式液体ポンプが具備されたことを特徴とする請求項1または2記載のCVD用液体原料供給装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学気相蒸着法（以下、CVD法という）によって酸化物超電導体などの酸化物材料を基材上に成膜する薄膜形成装置に備えられるCVD用液体原料供給装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、臨界温度（ T_c ）が液体窒素温度（約77K）よりも高い酸化物超電導体として、例えば、Y-Ba-Cu-O系、Bi-Sr-Ca-Cu-O系、Tl-Ba-Ca-Cu-O系などの酸化物超電導体が発見されている。そして、これらの酸化物超電導体は、電力ケーブル、マグネット、エネルギー貯蔵、発電機、医療機器、電流リード等の分野に利用する目的で種々の研究が進められている。このような酸化物超電導体の製造方法の1つとして、化学気相蒸着法（CVD法）等の薄膜形成手段によって基材表面に酸化物超電導薄膜を成膜する方法が知られている。この種の薄膜形成手段により形成した酸化物超電導薄膜は、臨界電流密度（ J_c ）が大きく、優れた超電導特性を発揮することが知られている。また、CVD法のなかでも、金属錯体、金属アルコキシドなどの有機金属化合物を原料として行なうCVD法は、成膜速度が速く、短時間でより厚い膜を形成できる手段として注目されている。

【0003】このようなCVD法による酸化物超電導体の製造方法において通常使用される原料化合物としては、酸化物超電導体を構成する各元素の β -ジケトン化合物やシクロペンタジエニル化合物などが用いられ、例えば、Y-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体の製造用には、Y(thd)、Ba(thd)、またはBa(th

2

d), phen, Cu(thd),等の有機金属錯体原料（MO原料）などが使用されている（thd=2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオン）。これらの有機金属錯体原料は、室温で固体の原料であり、200～300℃に加熱することにより高い昇華特性を示すが、原料の純度や、加熱時間に伴う仕込み原料の表面積変化等により昇華効率が大きく左右されるために組成制御が困難であるが、これらの固体の錯体原料はテトラヒドロフラン（THF）、イソプロパノール、トルエン、ジグリム（2,5,8-トリオキソナン）等の有機溶媒に溶かして液体原料として用いられていた。

【0004】これらの液体原料は、後述するようにさらに気化器で加熱気化させてキャリアガスとともに反応チャンバに送り込まれ、この反応チャンバ内で化学反応を生じさせ、反応チャンバ内に設置した基材の表面に反応生成物を堆積させることで目的のY-Ba-Cu-O系酸化物超電導体を得ることができる。ところで、有機溶媒に有機金属錯体原料を溶解したものをCVD用液体原料として用いる場合に、そのCVD用液体原料供給装置が問題となっていた。

【0005】上述のような酸化物超電導体の製造に用いられる従来のCVD用液体原料供給装置を備えた酸化物超電導体の製造装置としては、液体原料を貯留するとともに該原料溶液をCVD用液体原料供給装置に送液する原液供給装置と、送液された液体原料を気化器内に噴霧するCVD用液体原料供給装置と、噴霧された液体原料を気化させ、原料ガスとするとともにこの原料ガスをCVD反応装置内に供給する気化器と、供給された原料ガスを加熱されたテーパー状の基上に堆積させるCVD反応装置から概略構成されている。

【0006】上記CVD用液体原料供給装置としては、本願発明者らにより特願平9-143738号のものが提案されている。このCVD用液体原料供給装置は、内部に液体原料が供給される筒状の原料溶液供給部と、該原料溶液供給部の外周を取り囲んで設けられ、上記原料溶液供給部との隙間に上記液体原料を霧化するためのアトマイズガスが供給される筒状で先窄まり状のアトマイズガス供給部と、該アトマイズガス供給部の外周を取り囲んで設けられ、上記アトマイズガス供給部との隙間に上記原料溶液供給部と上記アトマイズガス供給部を冷却ならびにシールドするシールドガスが供給される筒状のシールドガス供給部とから概略構成される3重管構造のものである。このCVD用液体原料供給装置は、ガラス製であり、該装置を構成するアトマイズガス供給部とシールドガス供給部とは互いに上端部で接合一体化されており、これらに上記原料溶液供給部が一体的に接合されている。このような構成のCVD用液体原料供給装置によれば、気化器内部にTHF等を溶媒とする蒸気圧の高い液体原料を比較的安定して連続供給が可能である。

【0007】このような従来の液体原料供給装置（原料

50

3

溶液供給部一体型の液体原料供給装置)を備えた酸化物超電導体の製造装置を用いて長尺の酸化物超電導体を製造するには、原液供給装置から液体原料をCVD用液体原料供給装置の原料溶液供給部内に送液し、該供給部内に送液された液体原料を気化器内に噴霧し、該噴霧された液体原料を気化器内で気化させて原料ガスとし、この原料ガスをCVD反応装置内に供給する。これとともにCVD反応装置内にテープ状の基材を走行させ、さらに該テープ状の基材を加熱して反応生成物を基材上に堆積させることにより長尺の酸化物超電導体が得られる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来のCVD用液体原料供給装置においては、液体原料の供給量により原料溶液供給部の最適な内径が異なるため、酸化物超電導薄膜の成膜の際には、予め原料溶液供給部の内径が異なる数種類の液体原料供給装置を用意しておき、液体原料の供給量を変更する都度、最適な内径を有する原料溶液供給部を有する液体原料供給装置を選択し、原料溶液供給部の内径が不適切な場合には液体原料供給装置ごと取り替えなければならず、不経済であった。また、従来の液体原料供給装置は、手作りのガラス製品であるため、完全に同一寸法のものを作製するのが困難であり、原料溶液供給部の管径だけでなく、アトマイズガス供給部やシールドガス供給部の管径も微妙に異なってしまうため、装置毎に液体原料の供給状況が変化してしまい液体原料の供給状況および霧化状況の再現性が悪いという問題があった。従って、従来の液体原料供給装置が備えられた酸化物超電導体の製造装置を用いて酸化物超電導体を製造する場合に、液体原料供給装置を交換すると、該装置の個体差に起因する寸法誤差により、良好な酸化物超電導薄膜が再現性良く得られないという問題があった。

【0009】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、経済的であり、液体原料供給装置の個体差に起因する寸法差異を低減でき、液体原料の供給状況および霧化状況の再現性を向上できるCVD用液体原料供給装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明では、内部に液体原料が供給される原料溶液供給部としての毛細管と、該毛細管が挿入される毛細管挿入部と、該毛細管挿入部の外周を取り囲んで設けられ、上記毛細管挿入部との隙間に上記液体原料を霧化するためのアトマイズガスが供給される筒状で先窄まり状のアトマイズガス供給部と、該アトマイズガス供給部の外周を取り囲んで設けられ、上記毛細管と上記毛細管挿入部と上記アトマイズガス供給部を冷却ならびにシールドするシールドガスが上記アトマイズガス供給部との隙間に供給される筒状のシールドガス供給部を具備してなり、上記毛細管は着脱交換可能に上記毛細管挿入部に挿入されているこ

(3)

特開平11-323558

4

とを特徴とするCVD用液体原料供給装置を上記課題の解決手段とした。

【0011】また、請求項2記載の発明では、上記毛細管の内径が $50\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載のCVD用液体原料供給装置を上記課題の解決手段とした。また、請求項3記載の発明では、上記液体原料を上記毛細管内に加圧送液するための加圧式液体ポンプが具備されたことを特徴とする請求項1または2記載のCVD用液体原料供給装置を上記課題の解決手段とした。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明のCVD用液体原料供給装置の一実施形態を図面を用いて説明する。図1は本発明に係るCVD用液体原料供給装置を備えた酸化物超電導体の製造装置の一例を示すものである。この酸化物超電導体の製造装置は、CVD用液体原料供給装置30と、原液供給装置40と、気化器50と、CVD反応装置60とから概略構成されている。

【0013】液体原料供給装置30は、図2から図3に示すように、内部に液体原料が供給される原料溶液供給部としての毛細管31aと、毛細管31aが挿入される毛細管挿入部31と、毛細管挿入部31の外周を取り囲んで設けられた筒状で先窄まり状のアトマイズガス供給部32と、該アトマイズガス供給部32の先端部を除いた外周を取り囲んで設けられた筒状のシールドガス供給部33とから概略構成されたものである。

【0014】毛細管31aは、原液供給装置40から送り込まれてくる液体原料34が内部に供給されるものである。毛細管31aの寸法的具体例としては、外径が $375\mu\text{m}$ 程度であり、内径が $10\mu\text{m}$ ～数百 μm 程度、より好ましい内径としては $50\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ 程度である。

【0015】上述のような構成の毛細管31aは、着脱交換可能に毛細管挿入部31に挿入されている。毛細管挿入部31は、毛細管31aをアトマイズガス供給部32内に案内するためのものである。毛細管挿入部31の先端部の内径は、毛細管31aの外径に近い値であることが好ましい。毛細管31aの外径が $375\mu\text{m}$ の場合の毛細管挿入部31の寸法的具体例としては、内径 $380\mu\text{m}$ ～ $390\mu\text{m}$ 程度、外径 $425\sim 475\mu\text{m}$ 程度とされる。このような毛細管挿入部31内に挿入された毛細管31aは、後述する原液供給装置40と接続されている。

【0016】この毛細管31aの中央部には供給された液体原料34を一時的に貯留する液だまり(図示略)が設けられていることが好ましい。この液だまりの内径は、毛細管31aの上部の液体供給口31bや下部の液体供給口31bの内径よりも大きくなっており、原液供給装置40から送り込まれた液体原料34が溜まりつつ連続的に先端に送り込まれるようになっている。このよ

(4)

特開平11-323558

5

うな液だまりが設けられていると、液体原料34中に気泡等が混入していても、気泡等は液だまりに溜った液体原料34の液面に浮き上がるため、先端にまで達するのを防止できる。

【0017】上述のような数10 μ m～数百 μ m程度の内径を有する毛細管31a内に液体原料34を送液するためには、数10kg/cm²の送圧力が必要となるため、原液供給装置40から送り込まれてくる液体原料34を毛細管31a内に加圧送液するための加圧式液体ポンプ35が接続管35aを介して液体供給口31bに接続されていることが好ましい。このような加圧式液体ポンプ35が設けられていると、液体原料34を数100kg/cm²で加圧送液することができる。この加圧式液体ポンプ35には、後述する原液供給装置40が接続管41を介して接続される。

【0018】アトマイズガス供給部32は、毛細管挿入部31との隙間に上述の液体原料34を霧化するためのアトマイズガスが供給されるものである。アトマイズガス供給部32の上部には、アトマイズガス用MFC36aを介してアトマイズガス供給源36が接続され、アトマイズガス供給部32内にアトマイズガスを供給できるように構成されている。ここで用いられるアトマイズガスの具体例を明示するならば、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスなどである。

【0019】シールドガス供給部33は、毛細管31aと毛細管挿入部31とアトマイズガス供給部32を冷却するとともにノズル37をシールドするためのシールドガスがアトマイズガス供給部32との隙間に供給されるものである。シールドガス供給部33の中央部より下方の部分には外方に突出するテーパ部38が設けられている。また、シールドガス供給部33の上部には、シールドガス用MFC39aを介してシールドガス供給源39が接続され、シールドガス供給部33内にシールドガスを供給できるように構成されている。ここで用いられるシールドガスの具体例を明示するならば、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスなどである。

【0020】この液体原料供給装置30は、ガラスなどからなるものであり、該装置30を構成するアトマイズガス供給部32とシールドガス供給部33は互いに上端部で接合一体化されており、さらにこれらに毛細管挿入部31が一体的に接合されている。そして、この例の液体原料供給装置30では、アトマイズガス供給部32の先端部と毛細管31aの先端部とからノズル37が構成されている。アトマイズガス供給部32の先端部は、シールドガス供給部33の先端部より僅かに突出しており、ここでの突出長さ l_1 としては、例えば1mm程度である。また、アトマイズガス供給部32の先端部は、毛細管挿入部31の先端部より突出しており、ここでの突出長さ l_2 としては、例えば3mm程度である。一

方、挿入する毛細管31aの先端は、アトマイズガス供

6

給部32の先端部に対し ± 1 mmの範囲で調節される（+は毛細管31aの先端がアトマイズガス供給部32の先端部より突出する場合であり、-は毛細管31aの先端がアトマイズガス供給部32の先端部より引っ込んでいる場合である）。

【0021】上述のような構成の液体原料供給装置30では、液体原料34を液体供給口31bから毛細管31a内に一定流量で圧送するとともにアトマイズガスをアトマイズガス供給部32に一定流量で送り込むと、液体原料34は毛細管31aの吐出口31cに達するが、該先端の外側のアトマイズガス供給部32の先端からアトマイズガスが流れてくるので、吐出口31cから吹き出る際、液体原料34は上記アトマイズガスにより直ちに霧化され、一定量のミスト状の液体原料34を気化器50内に連続的に供給することができるようになっている。また、これとともにシールドガスをシールドガス供給部33に一定流量で送り込むと、アトマイズガス供給部32と毛細管挿入部31と毛細管31aが冷却されるので該毛細管31a内を流れる液体原料34も冷却され、該液体原料34が途中で気化するのを防止できるようになっている。さらにまた、アトマイズガス供給部32の先端の外側で、かつ上方のシールドガス供給部33の先端からシールドガスが流れてくるので、該シールドガスによりノズル37の周囲がシールドされ、気化器50内で液体原料34が気化した原料ガスがノズル37に付着して固体原料となって再析出するのを防止できるようになっている。

【0022】このような液体原料供給装置30の毛細管31aには、液体原料用MFC41aを備えた接続管41と、加圧式液体ポンプ35を備えた接続管35aを介して原液供給装置40が接続されている。これら接続管35a、41は、内面がフッ素樹脂でコートされたパイプなどの耐薬品性に優れたものが使用される。原液供給装置40は、収納容器42と、加圧源43を具備し、収納容器42の内部には液体原料34が収納されている。収納容器42は、ガラス瓶などの耐薬品性に優れたものが使用される。上記加圧源43は、収納容器42内にHeガス等を供給することにより収納容器42内を加圧して収納容器42内に満たされた液体原料34を接続管41に一定流量で排出できるようになっている。

【0023】収納容器42に収納されている液体原料34は、成膜すべき目的化合物の構成金属元素の有機金属錯体、金属アルコキシドなどの金属有機化合物を、目的化合物の組成比となるように複数種混合して有機溶媒に溶解したものである。これらの金属有機化合物および有機溶媒の具体例を明示するならば、Y-Ba-Cu-O系酸化物超電導体を成膜する場合に用いられるY(thd)、Ba(thd)、またはBa(thd)・phen、Cu(thd)、等(thd=2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオン)の有機金属錯体、および、テトラヒド

50

(5)

特開平11-323558

7

8

ロフラン (THF)、イソプロパノール、トルエン、ジグリム (2,5,8-トリキソラン) などの有機溶媒である。

【0024】一方、液体原料供給装置30の下方には容器状の気化器50が配設されており、液体原料供給装置30の中央部から先端部が該気化器50内に収納されて液体原料供給装置30と気化器50とが接続されている。この気化器50の外周部には、気化器50の内部を加熱するためのヒータ51が付設されていて、このヒータ51により上記ノズル37から噴霧されたミスト状の液体原料34を所望の温度に加熱して気化させ、原料ガスが得られるようになっている。この気化器50は、輸送管53を介してCVD反応装置60に接続されている。

【0025】このCVD反応装置60は、石英製の反応チャンバ61を有し、この反応チャンバ61は、横長の両端を閉じた筒型のもので、隔壁 (図示略) によって図1の左側から順に基材導入部62と反応生成室63と基材導出部64に区画されている。更に、基材導入部62にはテーブ状の基材65を導入するための導入孔が形成されるとともに、基材導出部64には基材65を導出するための導出孔が形成されており、また、導入孔と導出孔の周縁部には、図面では省略されているが基材65を通過させている状態で各孔の隙間を閉じて基材導入部62と基材導出部64を気密状態に保持する封止部材が設けられている。また、反応生成室63の天井部には、反応生成室63に連通する三角型のガス拡散部66が取り付けられている。

【0026】一方、CVD反応装置60の外部には、基材導入部62の反応生成室63側方の部分から基材導出部64の反応生成室63側方の部分を覆う加熱ヒータ47が設けられ、基材導入部62が不活性ガス供給源68に、また、基材導出部64が酸素ガス供給源69にそれぞれ接続されている。また、ガス拡散部66には原料ガスの気化器50と接続された輸送管53が接続されている。この輸送管53の周囲には原料ガスが液体原料34となって析出するのを防止するための加熱手段 (図示略) が設けられている。なお、輸送管53の途中部分には、酸素ガス供給源54が分岐接続され、輸送管53内に酸素ガスを供給できるように構成されている。

【0027】また、上記CVD反応装置60の底部に排気管70が設けられており、真空ポンプ71を備えた圧力調整装置72に接続されていて、CVD反応装置60の内部のガスを排気できるようになっている。更に、CVD反応装置60の基材導出部64の側方側には、CVD反応装置60内を通過する基材65を巻き取るためのテンションドラム73と巻取ドラム74とからなる基材搬送機構75が設けられている。また、基材導入部62の側部側には、基材65をCVD反応装置60に供給するためのテンションドラム76と送出ドラム77とからなる基材搬送機構78が設けられている。

【0028】次に上記のように構成された液体原料供給装置を備えた酸化物超電導体の製造装置を用いて液体原料34を気化させた原料ガスを反応チャンバ61に送り、反応チャンバ61においてテーブ状の基材65上に酸化物超電導薄膜を形成し、酸化物超電導体を製造する場合について説明する。

【0029】図1に示す製造装置を用いて酸化物超電導体を製造するには、まず、テーブ状の基材65と液体原料34を用意する。この基材65は、長尺のものを用いることができるが、特に、熱膨張係数の低い耐熱性の金属テーブの上面にセラミックス製の中間層を被覆してなるものが好ましい。上記耐熱性の金属テーブの構成材料としては、銀、白金、ステンレス鋼、銅、ハステロイ (C276等) などの金属材料や合金が好ましい。また、上記金属テーブ以外では、各種ガラステーブあるいはマイカテーブなどの各種セラミックスなどからなるテーブを用いても良い。次に、上記中間層を構成する材料は、熱膨張係数が金属よりも酸化物超電導体の熱膨張係数に近い、YSZ (イットリウム安定化ジルコニア)、 SrTiO_3 、 MgO 、 Al_2O_3 、 LaAlO_3 、 LaGaO_3 、 YAlO_3 、 ZrO_2 などのセラミックスが好ましく、これらの中でもできる限り結晶配向性の整ったものを用いることが好ましい。

【0030】次に酸化物超電導体をCVD反応により生成させるための液体原料34は、成膜するべき目的化合物の構成金属元素の有機金属錯体、金属アルコキシドなどの金属有機化合物を、目的化合物の組成比となるように複数種混合し、THFなどの有機溶媒に溶解させたものを用いることができる。このような液体原料34を用意したならば、収納容器40に満たしておく。

【0031】上記のテーブ状の基材65を用意したならば、これを反応チャンバ61内に基材搬送機構78により基材導入部62から所定の移動速度で送り込むとともに基材搬送機構75の巻取ドラム74で巻き取り、更に反応生成室63内の基材65を加熱ヒータ47で所定の温度に加熱する。なお、基材65を送り込む前に、不活性ガス供給源68から不活性ガスをバージガスとして反応チャンバ61内に送り込み、同時に圧力調整装置72を作動させて反応チャンバ61の内部のガスを抜くことで反応チャンバ61内の空気等の不用ガスを排除して内部を洗浄しておくことが好ましい。

【0032】基材65を反応チャンバ61内に送り込んだならば、酸素ガス供給源69から反応チャンバ61内に酸素ガスを送り、更に、加圧源43ならびにMFC41aにより収納容器42から液体原料34を接続管41を経て加圧式液体ポンプ35に送液し、該加圧式液体ポンプ35により液体原料34を0.1~1.0ml/分程度の速度で毛細管31a内に圧送し、これと同時にアトマイズガスをアトマイズガス供給部32に流量200~300ccm程度で送り込むとともにシールドガスを

9

シールドガス供給部33に流量200～300cc程度で送り込む。また、同時に圧力調整装置72を作動させ反応チャンバ61の内部のガスを排気する。この際、シールドガスの温度は、室温程度になるように調節しておく。また、気化器50の内部温度が上記原料のうちの最も気化温度の高い原料の最適温度になるようにヒータ51により調節しておく。ここで用いる毛細管31aとしては、液体原料34の供給量に応じた内径を有するものを予め毛細管挿入部31に挿入しておく。また、液体原料34の供給量を変更する場合に備えて、内径が異なる数種類の毛細管31aを用意しておく。

【0033】すると、液体原料34は毛細管31aの先端に達し、この後、吐出口31cから吹き出る際、アトマイズガス供給部32から流れてくるアトマイズガスにより直ちに霧化されるので、一定流量のミスト状の液体原料34が気化器50内に連続的に供給される。そして、気化器50の内部に供給されたミスト状の液体原料34は、ヒータ51により加熱されて気化し、原料ガスとなり、さらにこの原料ガスは輸送管53を介してガス拡散部66に連続的に供給される。この時、輸送管53の内部温度が上記原料のうちの最も気化温度の高い原料の最適温度になるように上記加熱手段により調節しておく。また、この時、酸素ガス供給源54から酸素ガスを供給して原料ガス中に酸素を混合する操作も行う。

【0034】次に、反応チャンバ61の内部においては、輸送管53の出口部分からガス拡散部66に出た原料ガスが、ガス拡散部66から拡散しながら反応生成室63側に移動し、反応生成室63の内部を通り、次いで基材65の近傍を移動してガス排気管70に引き込まれるように移動する。従って、加熱された基材65の上面側で原料ガスを反応させて酸化物超電導薄膜を生成させることができる。以上の成膜操作を所定時間継続して行なうことにより、基材65上に所望の厚さの膜質の安定した酸化物超電導薄膜を備えた酸化物超電導体80を得ることができる。

【0035】また、液体原料34の供給量を変更する場合、先に取り付けた毛細管31aが変更後の供給量に応じた内径を有していないときには、先に取り付けられている毛細管31aを毛細管挿入部31から外し、変更後の供給量に応じた内径を有する毛細管31aを毛細管挿入部31に挿入することにより、毛細管31aを容易に交換することができる。このように毛細管31aを交換した後は、上述の方法と同様にして酸化物超電導薄膜を成膜することができる。

【0036】実施形態の液体原料供給装置（原料溶液供給部交換型の液体原料供給装置）30にあっては、原料溶液供給部としての毛細管31aが着脱交換可能に取り付けられたことにより、液体原料34の供給量を変更する場合、変更後の供給量に応じて毛細管31aのみを交換するだけで済み、よって従来のように原料溶液供給部

(6)

特開平11-323558

10

の内径が異なる数種類の液体原料供給装置を用意する必要がなく、経済的である。また、この液体原料供給装置30によれば、液体原料34の供給量の変更に応じて交換される部分が毛細管31aだけで済み、毛細管挿入部31aやアトマイズガス供給部32やシールドガス供給部33については同じものを使用できるので、従来のように液体原料供給装置ごとと交換する場合に比べて、液体原料供給装置の個体差に起因する寸法差異を低減でき、あらゆる供給量に応じて良好な液体原料の供給状況および霧化状況が再現性良く得られる。従って、このような液体原料溶液供給装置30が備えられた酸化物超電導体の製造装置によれば、良好な酸化物超電導薄膜を再現性良く製造できる。上記実施形態においては、本発明のCVD用液体原料供給装置を酸化物超電導体の製造装置に備えた場合について説明したが、超電導体の製造装置に限らず、CVD法により薄膜を製造する薄膜製造装置に備えられていてもよい。

【0037】

【実施例】（実施例1）図2に示した原料溶液供給部交換型の液体原料供給装置が備えられた図1の酸化物超電導体の製造装置を用いてY-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体を以下のようにして作製した。液体原料として、Y(thd)、Ba(thd)、Cu(thd)をモル比でY:Ba:Cu=1.0:2.4:3.3で混合したものをTHF溶液に溶解した液体原料を収納容器に貯留した。この液体原料を加圧源ならびに液体微量MFCにより加圧式液体ポンプに供給し、さらに該加圧式液体ポンプから液体原料を供給速度0.2ml/分で毛細管に供給した。これと同時にアトマイズガスとしてArをアトマイズガス供給部に流量300～1000ccm程度で送り込むとともにシールドガスとしてArをシールドガス供給部に流量100cc程度で送り込んだ。上記毛細管としては内径が50μmのものをを用いた。

【0038】以上の操作により、液体原料を毛細管に良好に圧送することができ、また、毛細管に圧送された液体原料をミスト状の液体原料として気化器内に一定量連続的に供給することができ、さらにこの液体原料が気化した原料ガス（CVDガス）も反応チャンバに一定量連続的に供給することができた。この時の気化器およびCVDガス輸送管の温度は230℃とした。反応チャンバ内の基材移動速度1.0m/時間、基材加熱温度800℃、リアクタ内圧力5トル、酸素ガス供給源からの酸素ガス流量を50～100ml/分に設定して、基材上に厚さ0.4～0.5μmのY-Ba-Cu-O系の酸化物超電導薄膜を連続的に形成し、酸化物超電導体を得た。ここでの基材としては、ハステロテープ上にイオンビームアシストスパッタリング法によりYSZ（イットリウム安定化ジルコニア）面配向中間層を形成したもの（幅1cm×長さ30cm×厚さ0.02cm）を用いた。

(7)

特開平11-323558

11

12

【0039】（比較例1）原料溶液供給部交換型の液体原料供給装置に代えて従来の原料溶液供給部一体型の液体原料供給装置が備えられた酸化物超電導体の製造装置を用いる以外は上記実施例1と同様にしてY-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体を作製した。

【0040】実施例1ならびに比較例1で得られたテープ状の酸化物超電導体を、それぞれ酸化物超電導体の中央部分側に対し、スパッタ装置によりAgコーティングを施し、更に両端部側にそれぞれAgの電極を形成し、Agコーティング後に純酸素雰囲気中にて500℃で2時間熱処理を施して測定試料とした。そして、これら試料を液体窒素で77Kに冷却し、外部磁場0T（テスラ）の条件で各試料の臨界電流密度（Jc）を測定したところ、実施例1で得られた酸化物超電導体と比較例1で得られた酸化物超電導体は、共に、 $3.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ （77K、0T）を確保することができた。

【0041】（実施例2）内径100μmの毛細管のみ交換し、加圧式液体ポンプから毛細管に供給する液体原料の供給速度を0.6ml/分に変更した以外は上記実施例1と同様にしてY-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体を作製した。

（比較例2）内径100μmの原料溶液供給部が備えられた液体原料供給装置ごと交換し、加圧式液体ポンプから原料溶液供給部に供給する液体原料の供給速度を0.6ml/分に変更した以外は上記比較例1と同様にしてY-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体を作製した。

【0042】実施例2ならびに比較例2で得られたテープ状の酸化物超電導体を、それぞれ酸化物超電導体の中央部分側に対し、スパッタ装置によりAgコーティングを施し、更に両端部側にそれぞれAgの電極を形成し、*30

*Agコーティング後に純酸素雰囲気中にて500℃で2時間熱処理を施して測定試料とした。そして、これら試料を液体窒素で77Kに冷却し、外部磁場0T（テスラ）の条件で各試料の臨界電流密度（Jc）を測定したところ、比較例2で得られた酸化物超電導体は、 $1.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ （77K、0T）であり、比較例1で得られた酸化物超電導体よりも臨界電流密度の低下が認められ、また、超電導特性の再現性も悪いことがわかった。これに対して実施例2で得られた酸化物超電導体は、 $2.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ （77K、0T）であり、実施例1で得られた酸化物超電導体の臨界電流密度の値に近い値が得られており、また、超電導特性が良好な酸化物超電導体が再現性良く得ることができた。

【0043】（実施例3）液体原料の供給速度を0.1～1.0ml/分の範囲で変更し、かつ変更後の供給量に応じて毛細管のみを交換する以外は実施例1と同様にして収納容器から送液された液体原料を加圧式液体ポンプにより毛細管内に圧送し、さらにこの毛細管に圧送された液体原料をミスト状の液体原料として気化器内に供給し、このときの液体原料の毛細管への供給状況および気化器への霧化状況について調べた。液体原料の供給速度を変更する際には、変更後の供給量に応じた内径を有する毛細管を選択し、毛細管のみ交換したところ、液体原料の供給量が0.1～1.0ml/分の範囲で全て良好な液体原料の供給状況および霧化状況を実現できた。下記表1に液体原料の供給量（ml/分）と、各供給量のときに用いた毛細管の内径（μm）を示す。

【0044】

【表1】

毛細管の内径（μm）	50以下	50	75	100	150
液体原料の供給量（ml/分）	0.1・0.2	0.2・0.3	0.3・0.5	0.5・0.7	0.7以上

【0045】

【発明の効果】以上説明したように本発明のCVD用液体原料供給装置にあっては、毛細管が着脱交換可能に取り付けられたことにより、液体原料の供給量を変更する場合、変更後の供給量に応じて毛細管のみを交換するだけで済み、よって従来のように原料溶液供給部の内径が異なる数種類の液体原料供給装置を用意する必要がなく、経済的である。また、本発明のCVD用液体原料供給装置によれば、液体原料の供給量の変更に応じて交換される部分が毛細管だけで済み、毛細管挿入部やアトマイズガス供給部やシールドガス供給部については同じものを使用できるので、従来のように液体原料供給装置ごとと交換する場合に比べて、液体原料供給装置の個体差に

起因する寸法差異を低減でき、あらゆる供給量に応じて良好な液体原料の供給状況および霧化状況が再現性良く得られる。

【0046】また、上記毛細管は着脱交換可能に取り付けられているので、目的の液体供給量に応じた毛細管を任意に選ぶことができ、選択した毛細管に交換することにより、目的の液体供給量を迅速に得ることができる。また、上記毛細管は着脱交換可能であるので、送液する液体の種類に応じた毛細管を任意に選ぶことができ、従って、あらゆる種類の液体の供給に用いることができ、しかも毛細管は容易に交換できるので、あらゆる種類の液体を迅速に供給することができる。従って、本発明のCVD用液体原料溶液供給装置が備えられた薄膜の製造

13

装置によれば、良好な薄膜を再現性良く製造できる。また、本発明のCVD用液体原料溶液供給装置において、液体原料を毛細管内に加圧送液するための加圧式液体ポンプが設けられたものにあつては、内径が $50\mu\text{m}$ ～数 $150\mu\text{m}$ 程度と細い内径を有する毛細管内にも液体原料を良好に加圧送液することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るCVD用液体原料供給装置を備えた酸化物超電導体の製造装置の一例を示す構成図である。

(8)

特開平11-323558

14

*【図2】 図1の本発明に係るCVD用液体原料供給装置を示す拡大図である。

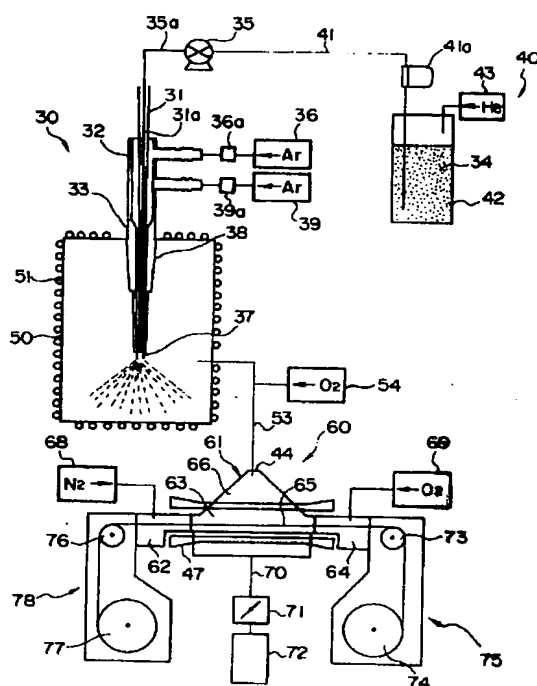
【図3】 図2のCVD用液体原料供給装置のA-A線断面図である。

【符号の説明】

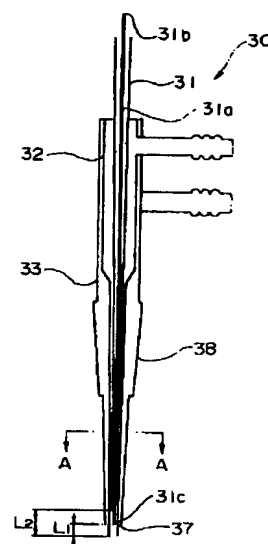
30…液体原料供給装置、31a…毛細管、31…毛細管挿入部、32…アトマイズガス供給部、33…シールドガス供給部、34…液体原料、35…加圧式液体ポンプ。

*10

【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 斉藤 隆

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社
フジクラ内

(72)発明者 長屋 重夫

愛知県名古屋市長区大高町字北関山20番地
の1 中部電力株式会社電力技術研究所内